

学位論文内容の概要

所属：システム工学研究科

学籍番号：60149002

氏名：高田谷 吉智

研究題目：非調和下方歪み追跡法を用いた反応経路探索の効率化の検討および低次元炭素同素体と窒化ホウ素の結晶構造の限定探索

本学位論文は、全て非調和下方歪み追跡法を用いた研究であり、異性体およびそれらを結ぶ反応経路をいかに効率よく探索できるかについての検討、低次元炭素構造の遷移構造の決定と活性化エネルギーの見積もりおよび物性の検討、そして二次元および三次元構造を持った窒化ホウ素の新規の結晶多形の探索を行った研究内容で構成される。以下に各研究内容の要点を示す。

従来不可能とされていた 4 原子以上から構成される分子の異性体の反応経路の自動探索は、超球面探索法が開発されたことにより可能になった。しかし、原子数が増えるにつれ計算時間が大幅に増える。そこで、反応経路自動探索プログラムに実装されているオプションである LADD と NRUN の値をそれぞれ幾つに設定をすれば、熱力学的に安定な分子の異性体およびその異性体間を結ぶ反応経路を効率よく探索できうるかについて検討を行った。LADD は非調和下方歪みの大きい経路を優先して反応経路を探索する数の指定であり、NRUN は乱数を用いることにより原子座標をある一定の範囲内にばらまき初期構造を発生させる数の指定である。探索する系は、実験および理論計算により構造が報告されている BCNOS 分子とし、LADD および NRUN の値を系統的に変え異性体探索を行った。その結果、5 原子分子程度であれば LADD の値は 3 以上、NRUN の値は 5 程度に設定をすれば、熱力学的に安定な反応経路を効率よく見つけることができると考えられる。また、ある一定の範囲内に乱数を用い原子座標をばらまき構造最適化を行う手順を 2000 回繰り返し、求められた異性体の重複数を数えた結果、遷移構造に囲まれた平衡構造周辺のポテンシャルエネルギー曲面の広さ(ファネル)は、必ずしも最安定構造のそれが一番広いわけではなく、熱力学的に安定なエネルギー値を持つ異性体の中でも極端にファネルが狭い構造が存在することが明らかになった。

近年、低次元炭素の新規の同素体として、多角形炭素環が一次元方向もしくは二次元方向に周期的に広がった多角柱炭素チューブと多角柱炭素シートが理論計算により予測されている。本研究では、上記の結果に基づき LADD を 3 に実行して以下の計算を行った。多角形炭素環の面を垂直方向に 3 つ並べた炭素環の末端に水素原子を置換した構造を反応物とし、それからひとつの遷移構造を経た異性体のうち一番活性化エネルギーが低い構造を生成物とした。反応物と生

成物の水素原子を取り除いたのち、炭素環が積層している方向にのみ周期的に炭素環を並べた構造を作った。その後、反応物と生成物に対して、一次元周期的境界条件を用いた電子状態計算により構造最適化を行った。そして反応物と生成物間の遷移構造を決定するため、非調和下方歪み追跡法の一つである 2PSHS 法を用いることで多角柱炭素 C_4 と多角柱炭素 C_6 チューブの遷移構造の決定およびその構造の熱安定性の検討を行った。いずれの構造も室温の熱エネルギーより活性化エネルギーが大きいため、室温下で安定な構造として存在することが予測される。また、平面波密度汎関数理論が実装されている VASP を用いることにより、各構造のバンド構造と体積弾性率の見積もりを行うことで物性の検討も行った。

任意の変数を持った多変数関数の極小点と鞍点を自動的に探索することができ一般化超球面探索法が開発されている。炭素や窒化ホウ素など二次元様構造がファンデルワールス相互作用により結晶構造を形成している黒鉛や六方晶窒化ホウ素が存在する。超球面探索法により炭素や窒化ホウ素の結晶多形を探索した場合、ひとたび二次元シート様構造が平衡構造として見つかった場合、黒鉛であれば炭素の六員環が半周期分ずれた結晶学的に等価な構造のみが見つかってしまう問題が生じていた。これは、非調和下方歪み追跡法では黒鉛からその他の多形に繋がる反応経路を見つけ出すことができなかったためであると考えられる。そこで今回、従来であれば量子化学計算で出力されるポテンシャルエネルギーが必ず負になる値に対して、ユニットセルの体積の逆数を掛けた値を目的関数として用い、原子座標と格子ベクトルに対応する座標を一般化超球面探索法で探索する変数として与え、窒化ホウ素の結晶多形の自動探索を試みた。なお、非調和下方歪みの大きい経路を優先して探索するオプションである LADD の数の指定は、本研究で提案をした 3 に指定した。その結果、上記の問題は解決された。求められた平衡構造は、ユニットセルの体積の逆数を掛けた擬似の構造であるため、得られた構造に対して再度 VASP を用いて構造最適化を行った。その結果、X 線結晶構造解析で知られている六方晶と菱面晶窒化ホウ素や理論計算により報告されている *Imm2* 型の構造だけでなく、過去に実験や理論計算により報告がなされていない、複数の新規の窒化ホウ素の結晶多形を見つけ出すことができた。